

свойств (рис. 2) в конечном итоге обуславливают снижение внутренних напряжений в отвержденном механомодифицированном олигомере по сравнению с контрольным (что видно из рис. 3).

Обратим внимание на рис. 1, а именно на характер временных зависимостей в процессе ротации. Так, в отверждающемся контрольном олигомере под действием вращающегося ротора происходит разрушение трехмерной сетки из макроагрегатов, что указывает на низкую энергию связи глобул между собой. В механомодифицированном олигомере, несмотря на непрерывную ротацию, наблюдается стремительный рост вязкости. Это говорит о том, что энергия взаимодействия глобулярных агрегатов в механомодифицированном олигомере настолько велика, что внешние механические воздействия не в состоянии нарушить образующейся трехмерной сетки.

Из сказанного следует, что можно ожидать большую прочность склеивания там, где энергия межагрегатных связей выше еще на стадии отверждения. Данное положение подтверждается экспериментальными результатами, приведенными в таблице.

Таким образом, в результате механомодификации карбамидных олигомеров сокращается время гелеобразования. Механомодификация приводит к изменению механизма отверждения олигомера и образования пространственной структуры, но не оказывает влияния на химическое строение олигомера, а все изменения происходят на надмолекулярном уровне. Внутренние напряжения в отвержденном механомодифицированном олигомере меньше, а прочность склеивания выше, чем в контрольном.

Все это позволяет считать метод механомодификации карбамидных олигомеров перспективным для повышения физико-механических характеристик клеевых соединений древесины и древесных композиционных материалов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Барамбойми Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1971.— 364 с. [2]. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий.— М.: Химия, 1982.— 256 с. [3]. Казале А., Портёр Р. Реакции полимеров под действием напряжений.— Л.: Химия, 1983.— 440 с. [4]. Липатов Ю. С. Будущее полимерных композиций.— Киев: Наукова думка, 1984.— 134 с. [5]. СКТБ «Дезинтегратор» УДА-технология: Тез. докл. семинара.— Таллин, 8—10 сент. 1982 г.— 48 с. [6]. СКТБ «Дезинтегратор» УДА-технология: Тез. докл. 2-го семинара.— Таллин, 6—8 сент. 1983 г.— 116 с. [7]. СКТБ «Дезинтегратор» ТПО «Пигмент» УДА-технология: Тез. докл. 3-го семинара 4—6 сент. 1984 г.— 124 с. [8]. Сухарева Л. А. Долговечность полимерных покрытий.— М.: Химия, 1984.— 240 с. [9]. Тележкин В. В., Карасев Е. И., Цветков В. Е. Влияние механомодификации на оптические свойства карбамидных олигомеров // Технология древесных плит и пластиков: Науч. тр. МЛТИ, 1986.— Вып. 179. [10]. Фрейдин А. С., Вуба К. Т. Прогнозирование свойств клеевых соединений древесины.— М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 224 с.

Поступила 23 марта 1987 г.

УДК 630*813 : 0.867

ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Н. И. БОГДАНОВИЧ

Архангельский лесотехнический институт

Тепловые расчеты процессов пиролиза древесины выполняют при определении теплового эффекта реакций термического разложения и связанных с ним затрат теплоносителя. Исходные данные для расчета: высшая теплота сгорания, элементный состав, влажность и зольность

сырья, выход и состав продуктов пиролиза [1—3]. Обычно при расчетах используют методику, предложенную В. Н. Козловым [3]. Однако указанная методика не учитывает баланса элементов, изменений теплоемкости при нагреве сырья и продуктов и др. Ее нельзя использовать при машинных расчетах.

Как следует из первого начала термодинамики, тепловой эффект любых процессов не зависит от пути протекания и однозначно определяется начальным и конечным состояниями системы. Применительно к процессам пиролиза тепловой эффект определяется лишь выходом и составом парогазов и коксового остатка, а также их температурой на выходе из реактора. Теплоту подобного сложного процесса можно найти по данным материального баланса и теплотам сгорания ΔH_i единиц массы сырья и продуктов. Если на пиролиз израсходована масса G_d древесного сырья и получены G_1, G_2, \dots, G_k продуктов, то теплота такого процесса

$$\Delta H_{T_1}^0 = G_d \Delta H_d^0 - \sum_{i=1}^k G_i \Delta H_i^0. \quad (1)$$

Уравнение (1) применимо для расчета процессов, протекающих в стандартных условиях. Оно не учитывает фазовых превращений, имеющих место в реальных процессах термического разложения древесного сырья, а также изменений теплосодержания системы с изменением температуры. Учесть влияние фазовых переходов, так же как и изменения теплоемкости реагирующей системы, можно на основе известного уравнения Кирхгофа, которое в данном случае имеет вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_1}^0 - \left(W r_w + \sum_{i=1}^k G_i r_i \right) - \int_{T_0}^T \Delta c_p dT. \quad (2)$$

Второе слагаемое в уравнении (2) характеризует затраты тепла на испарение влаги древесины и образовавшихся жидких продуктов при температуре фазовых переходов T_{ϕ} . Третье слагаемое информирует о тепловом эффекте нагрева исходного древесного сырья от начальной температуры T_0 до температуры T_{ϕ} и на перегрев образовавшихся продуктов до температуры их вывода из реактора T .

Так как не всегда можно точно определить выход и состав индивидуальных продуктов G_i , то расчет следует вести, основываясь на выходе лишь некоторых, наиболее массовых компонентов, с определением элементного состава и выхода «остальных» из баланса элементов. Следовательно, остальные вещества будем характеризовать брутто-формулой $C_n H_m O_k$. В случае газификации, окислительного пиролиза или сжигания при подсчете необходимо учитывать только газообразные компоненты и недожег.

В литературе [3, 5, 8] можно найти справочные данные по теплотам сгорания древесины и некоторых продуктов пиролиза. Однако для большинства продуктов они не систематизированы или вовсе отсутствуют. Поэтому при расчете теплотворной способности часто приходится пользоваться приближенными формулами [7], из которых формула Менделеева, предложенная для органических топлив, дает наиболее точные результаты:

$$\Delta H_i^0 = 339 C + 1256 H - 109 (O - S) \text{ кДж/кг}. \quad (3)$$

По формуле (3) рассчитываем высшую теплоту сгорания как остальных веществ, так и известных по их элементному составу.

Для решения подынтегральных выражений в уравнении (2) необходимо задаться температурой T_{ϕ} , при которой начинается и заканчи-

вается активный пиролиз, протекающий в реальных условиях в широком интервале температур. Поэтому сделанное допущение о температуре «фазовых переходов» T_{ϕ} условно, однако оно необходимо для проведения расчетов. В качестве условной температуры превращения предлагаем задаться 300°C , так как до этой температуры в условиях медленного нагрева образуется около половины всех парогазовых продуктов. Тогда решение подынтегрального выражения уравнения (2) в определенном температурном интервале от T_0 до T можно представить в виде суммы слагаемых:

$$\int_{T_0}^T \Delta c_p dT = G_d \int_{T_0}^{T_{\phi}} c_d dT + \sum_{i=1}^k G_i dT = G_d (300 c_d^{300} - T_0 c_d^0) + G_z (T c_z^t - T_0 c_z^0) + W (100 c_w^{100} - T_0 c_w^0 + T c_n^t - 100 c_n^{100}) + \sum_{i=1}^k G_i (T c_i^t - 300 c_i^{300}), \quad (4)$$

где c — средняя удельная теплоемкость.

Температуру T в уравнении (4) желательно выражать в градусах Цельсия. Индекс «0» означает, что параметр взят при температуре T_0 , индекс «t» — при температуре T . Индексы «д, з, н» относят данный параметр соответственно к древесине, воде, золе и водяному пару.

Объединив уравнения (2) и (4), после несложных преобразований получаем значение теплового эффекта в виде уравнения теплового баланса, удобного для практического использования:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T1}^0 - G_d (300 c_d^{300} - T_0 c_d^0) - G_z (T c_z^t - T_0 c_z^0) - W (100 c_w^{100} - T_0 c_w^0 + T c_n^t - 100 c_n^{100} + r_w) - \sum_{i=1}^k G_i (r_i + T c_i^t - 300 c_i^{300}). \quad (5)$$

Для расчета ΔH_T^0 по уравнению (5) необходимо знать выход продуктов пиролиза, содержание влаги и золы в расчете на единицу органической массы сырья (лучше на 100 кг), а также высшую тепловорную способность этих продуктов и их средние теплоемкости в трех интервалах температур: T_0 , $T_{\phi} = 300^{\circ}\text{C}$ и T . В случае низкой зольности сырья третьим слагаемым в уравнении (5) можно пренебречь.

Недостаточно изучено влияние температуры на значения теплоемкости сырья, смолы и угля, необходимые для машинного расчета ΔH_T^0 по уравнению (5). Не сложилось пока единого мнения относительно температурной зависимости теплоемкости древесины и ее компонентов [10]. Практически нет сведений по теплоемкости паров смолы в период их вывода из реакционной зоны и из реактора. Недостаточно данных для расчета теплоемкости древесного угля. Учитывая сложность и изменчивость состава названных выше продуктов, вычислить точное значение их теплоемкости не представляется возможным. Поэтому приходится довольствоваться приближенными эмпирическими или вычисленными данными.

Однако необходимо отметить, что энтальпийная составляющая единиц массы сырья и продуктов, связанная с изменением теплоемкости, составляет лишь несколько (по нашим данным 3...3,5) процентов от теплоты их сгорания и испарения. Поэтому ошибка на 10 % в расчете подынтегрального выражения в уравнении (2) повлечет за собой ошибку в определении теплового эффекта на 0,3...0,35 %, что вполне допустимо при инженерных расчетах. Вместе с тем точное вычисление значения ΔH_{T1}^0 необходимо, а значит накладываются жесткие ограничения на достоверность информации о теплоте сгорания сырья и продуктов.

С учетом имеющихся данных, для расчета средних удельных теплоемкостей мы предлагаем пользоваться следующими формулами:

$$c_d^t = 1,11 + 4,85 \cdot 10^{-3} T \text{ кДж/кг К}; \quad (6)$$

при $T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$

$$c_y^t = 1,48 + 1,09 \cdot 10^{-3} T - 4,55 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ кДж/кг К}; \quad (7)$$

при $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$

$$c_c^t = 1,62 + 2,80 \cdot 10^{-3} T \text{ кДж/кг К}; \quad (8)$$

$$c_i^t = \left[A_0 + A_1 \frac{T}{1000} + A_2 \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + A_3 \left(\frac{T}{1000} \right)^3 + \right. \\ \left. + A_{-2} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-2} / M_1 \right] \text{ кДж/кг К}, \quad (9)$$

где T — абсолютная температура, К;

M — молекулярная масса индивидуального компонента.

Учитывая линейность уравнения (6), предложенного Данлоком для расчета истинной теплоемкости абс. сухой древесины [10], его можно рекомендовать и для расчета средней удельной теплоемкости в температурном интервале до $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Для расчета средней теплоемкости угля по уравнению (7) были использованы экспериментальные данные, полученные Левиным [6]. При выводе уравнения (8) для определения теплоемкости смолы математически обрабатывали данные, учитывающие ее состав при отборе из реторты. Теплоемкость золы, рассчитанная по уравнению (9), — аддитивная величина ее состава [4]. Значения коэффициентов $A_0, A_1 \dots$ в уравнении теплоемкости c_i^t для некоторых индивидуальных продуктов пиролиза можно позаимствовать из справочных данных [9]. Однако необходимо иметь в виду, что уравнение (9) справедливо в температурном интервале до 1000 К . И лишь для неконденсируемых газов и водяного пара уравнение можно экстраполировать в область более высоких температур. Поэтому в расчетах процессов окислительного пиролиза, газификации и сжигания данное уравнение применимо практически без ограничений.

Порядок расчета теплового эффекта пиролиза по уравнению (5) должен быть следующим. Первоначально по данным материального баланса рассчитывают выход и брутто-формулу «остальных» компонентов пиролиза. Зная теплоту сгорания индивидуальных и суммарных продуктов, а при необходимости используя формулы, в которых ΔH_i^0 связывают с элементарным составом (формула (3)), рассчитывают тепловой эффект $\Delta H_{\text{тп}}^0$. По уравнению (5) вычисляют алгебраические суммы, характеризующие затраты тепла на нагрев древесины до температуры фазовых переходов $T_{\text{ф}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (второе слагаемое); на нагрев золы до температуры T (третье слагаемое); на нагрев, испарение воды, содержащейся в сырье, и перегрев образовавшихся паров до температуры T (четвертое слагаемое). После этого вычисляют выражение, находящееся под знаком суммы. При ручном счете эту процедуру удобнее свести в таблицу. При машинном счете после каждого цикла вычисления результаты поступают в накопитель данных.

Несмотря на кажущуюся простоту и универсальность предложенного метода, его применение накладывает определенные требования к экспериментам и анализам. Во-первых, необходима уверенность в данных о выходе и составе продуктов пиролиза, особенно угля, смолы и реакционной воды. Во-вторых, необходимо знать элементарный состав суммарных и индивидуальных продуктов, по которым ведется расчет.

Однако отмеченные ограничения в большей мере нивелируются расчетом «разных» веществ, что делает его более корректным по сравнению с имеющимися методами расчета.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Жоров Ю. М. Термодинамика химических процессов.— М.: Химия, 1985.— 464 с. [2]. Козлов В. Н. Пиролиз древесины.— М.: Изд-во АН СССР, 1952.— 284 с. [3]. Козлов В. Н., Нимвицкий А. А. Технология пирогенетической переработки древесины.— М.; Л.: Лесн. пром-сть, 1954.— 620 с. [4]. Коробкин В. Н. Углезже-ние, теория и практика.— Москва; Свердловск: Металлургиздат, 1948.— 340 с. [5]. Лазорин С. Н., Скрипник Е. А. Каменноугольная смола, получение и переработка.— М.: Металлургия, 1985.— 118 с. [6]. Левин Э. Д. Теоретические основы производства древесного угля. М.: Лесн. пром-сть, 1980.— 151 с. [7]. Равич М. Б. Эффективность использования топлива.— М.: Наука, 1981.— 344 с. [8]. Справочник лесохимика.— М.: Лесн. пром-сть, 1974.— 372 с. [9]. Справочник нефтехимика. Т. 1 / Под ред. С. К. Огородникова.— Л.: Химия, 1978.— 496 с. [10]. Чудинов Б. С. Теория тепловой обработки древесины.— М.: Наука, 1968.— 256 с.

Поступила 5 мая 1987 г.

УДК 674.817-41.001.5

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

*И. М. ГРОШЕВ, В. Н. МАРЦУЛЬ, С. В. ЧИРУН,
Т. В. СУХАЯ*

Белорусский технологический институт

Решение вопросов охраны окружающей среды и комплексного использования древесного сырья в производстве древесноволокнистых плит (ДВП) связано с очисткой сточных вод и созданием на ее основе замкнутой системы водооборота. Несмотря на сходство с целлюлозно-бумажным и гидролизным производствами, технология ДВП характеризуется специфическим сочетанием операций с различными по виду и интенсивности воздействиями на древесину: механическими, гидро- и пьезотермическими, химическими и другими. Это определяет особый состав и свойства сточных вод, сбрасываемых при производстве ДВП, эффективность их очистки различными методами. Известно, что загрязнения, содержащиеся в этих водах, образуют сложную дисперсную систему с широким спектром загрязнений: от низко- до высокомолекулярных соединений, от растворенных до взвешенных частиц различного размера [2].

Очистка в системе замкнутого водопотребления должна обеспечить удаление грубодисперсных и коллоидных частиц. Этому требованию отвечают механические и физико-химические методы очистки, представляющие собой процесс разделения (фракционирования) дисперсной системы на дисперсную фазу и дисперсную среду. Выбор того или иного способа очистки определяется требованиями к качеству очищенной воды, степени дисперсности загрязнений, их составом и концентрацией. В связи с этим в данной работе проведено сравнение эффективности различных способов фракционирования сточных вод производства ДВП.

В экспериментах использовали воду, сбрасываемую цехом ДВП производственного объединения Витебскдрев (перелив из бассейна оборотной воды), с содержанием сухого остатка 5400 мг/л и значением рН 4,5. Цех оснащен линией «Земак-10», выпускает плиты марки Т-400, перерабатывает преимущественно листовую древесину (70 %) с содержанием коры 7 %, гнили — 2 %, объем сточных вод 17...18 м³ на 1 т плит.

Фракционирование сточных вод проводили с использованием капронового сита № 55 к, стеклянных пористых фильтров со средними размерами пор 160, 100, 40